ANALITIČKA KEMIJA

- uvodno predavanje
- osnove statistike
- kemija vodenih otopina
- gravimetrijske metode analize
- **taložne titracije**

nositelj: izv. prof. dr. sc. Tomislav Jednačak
akademska godina: 2026./27.

TITRIMETRIJSKE METODE → **KVANTITATIVNA ANALIZA**

- **mjeri se volumen, masa ili jakost struje**



Kazimierz Fajans (1887-1975)
poljski kemičar

Prvi primijenio adsorpcijske indikatore za taložne titracije 1935. g. Zbog toga se titracije uz primjenu adsorpcijskih indikatora nazivaju titracije po Fajansu.

TITRIMETRIJSKE METODE

- količina analita određuje se iz količine **standardnog reagensa** potrebnog za potpunu reakciju s analitom
- **standardni reagens** je reagens poznate koncentracije koji se koristi za izvođenje titrimetrijske analize
- **titrant** je tvar koja se dodaje analitu tijekom titracije i s njim reagira u poznatom stehiometrijskom odnosu
- **titracija** je postupak pri kojem se jedna tvar (titrant) dodaje drugoj tvari (analitu) do potpunosti reakcije
- titrimetrijske metode upotrebljavaju se za rutinske analize zbog njihove brzine, jednostavnosti izvedbe i točnosti

VRSTE TITRIMETRIJSKIH METODA

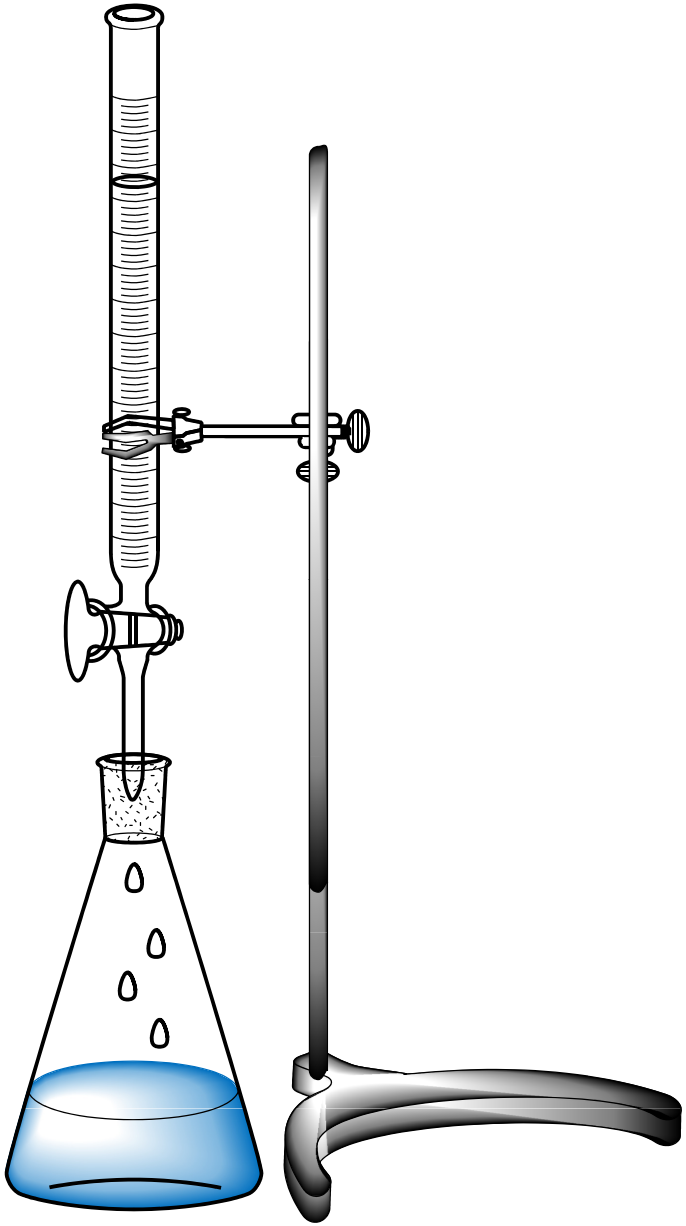
a) **volumetrija** – mjeri se volumen otopine poznate koncentracije (standardnog reagensa) potreban za potpunu reakciju s analitom

- **taložne titracije** – temelje se na kemijskoj reakciji nastajanja taloga između analita i reagensa

b) **gravimetrijska ili masena titrimetrija** – mjeri se masa standardnog reagensa koja se potroši na reakciju s analitom

c) **kulometrijska titrimetrija** – standardni reagens je istosmjerna električna struja poznate jakosti koja reagira s analitom

- mjeri se vrijeme potrebno za potpunu elektrokemijsku reakciju





Volumetrijska titracija

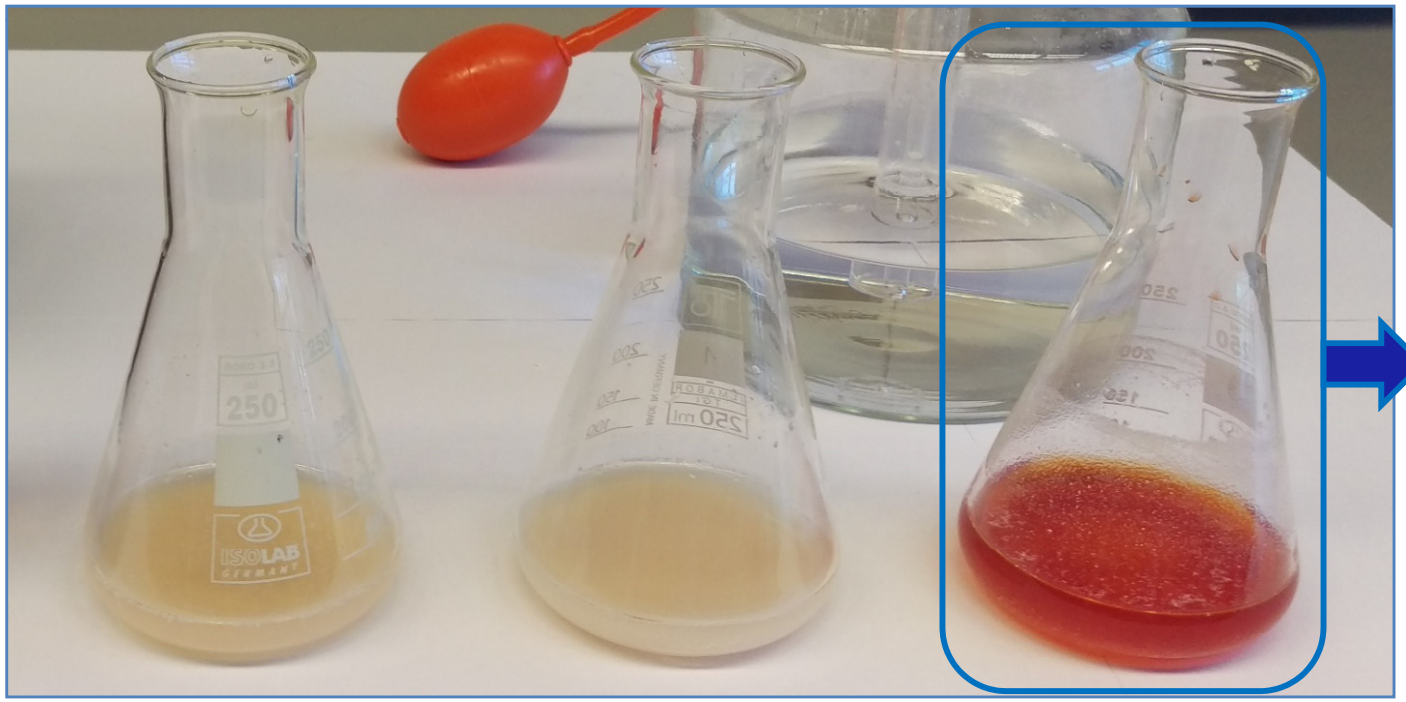
TOČKA EKVIVALENCIJE I ZAVRŠNA TOČKA TITRACIJE

- **točka ekvivalencije** postiže se kad je količina dodanog titranta kemijski ekvivalentna količini analita u uzorku
  - ne može se eksperimentalno odrediti
  - procjenjuje se opažanjem promjene nekog fizikalnog svojstva kod stanja kemijske ekvivalencije
- **završna točka titracije** je točka u kojoj opazimo fizikalnu promjenu koja se zbiva u točki ekvivalencije
- da bi se dobila uočljiva fizikalna promjena (završna točka) u točki ekvivalencije, u otopinu analita se često dodaje **indikator**
  - **indikator** je tvar čija se fizikalna svojstva (najčešće boja) naglo mijenjaju u području točke ekvivalencije

- razlika u volumenu između točke ekvivalencije i završne točke titracije naziva se **titracijska pogreška, E_t**

$$E_t = V_s - V_t$$

- V_s – stvarni volumen do završne točke, V_t – teorijski volumen reagensa potreban da bi se dosegnula točka ekvivalencije



Promjena boje indikatora tijekom volumetrijske taložne titracije

PRIMARNI STANDARDI

- spojevi velike čistoće i stabilnosti koji služe kao referentne tvari kod titrimetrijskih metoda analize
- točnost titrimetrijskih metoda ovisna je o svojstvima tih spojeva
- zahtjevi kojima trebaju udovoljavati primarni standardi su:
  a) visoka čistoća – treba postojati metoda za potvrdu čistoće
  b) stabilnost na zraku
  c) odsutnost hidratne vode – sastav spoja stalan s obzirom na relativnu vlažnost zraka
  d) niska cijena
  e) dobra topljivost u titracijskom mediju
  f) velika formulska masa, čime se smanjuje relativna pogreška vaganja

STANDARDNE OTOPINE

- idealna svojstva standardnih otopina:

  a) stabilnost – dovoljno je samo jedanput odrediti koncentraciju

  b) brza reakcija s analitom – kratko vrijeme između dodataka titranta

  c) što potpunija reakcija s analitom, radi postizanja zadovoljavajuće završne točke titracije

  d) selektivna reakcija s analitom – proces se može jednostavno prikazati uravnoteženom jednadžbom

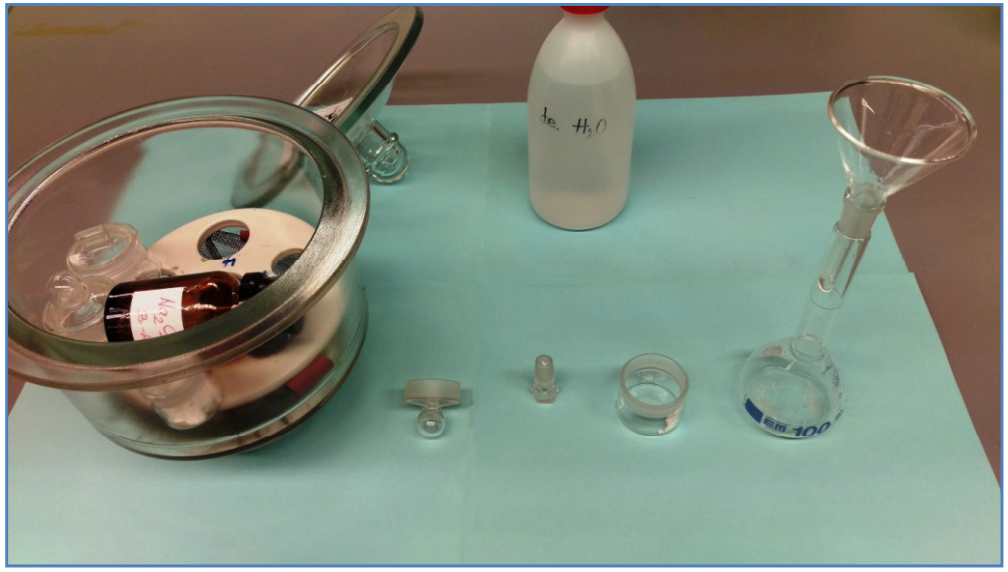
- takvim zahtjevima udovoljava mali broj reagenasa

- koncentracija standardne otopine korištene za titraciju mora se točno odrediti jer o njoj ovisi točnost volumetrijske metode

ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE STANDARDNIH OTOPINA

IZRAVNA METODA

- pomno izvagana količina primarnog standarda se otopi i razrijedi na točno poznati volumen



Otapanje primarnog standarda u točno poznatom volumenu otapala

NEIZRAVNA METODA

- standardizacija otopine titracijom
  a) izvagane količine primarnog standarda
  b) izvagane količine sekundarnog standarda
  c) izmjerenog volumena druge standardne otopine

- **standardizacija** – postupak u kojemu se koncentracija otopine određuje tako da se tom otopinom titrira poznata količina drugog reagensa

- **sekundarni standard** – spoj čija se koncentracija određuje postupkom standardizacije

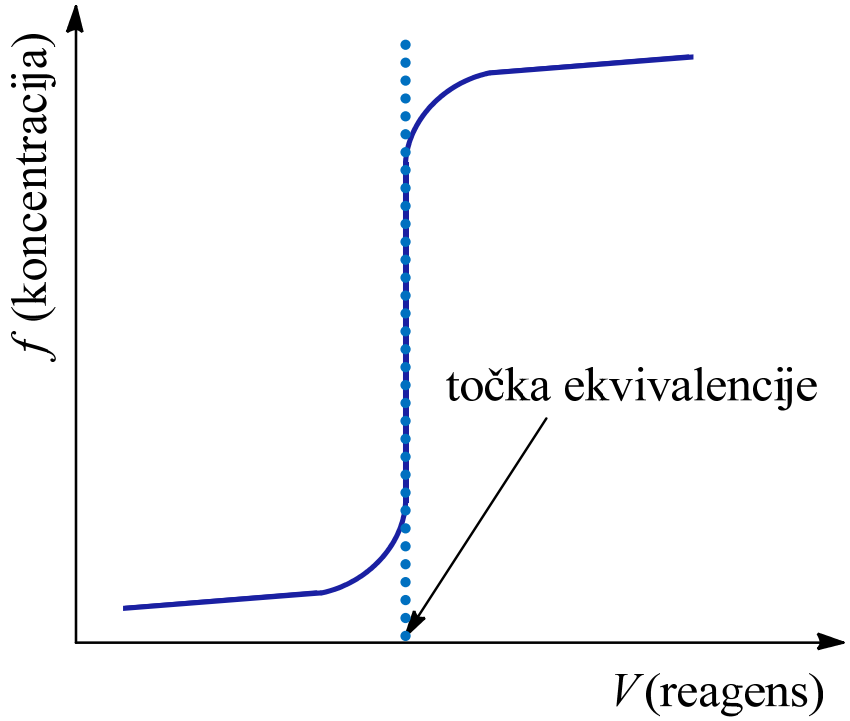
  - primjer: otopina HCl – koncentracija se određuje titracijom s otopinom primarnog standarda Na_2CO_3

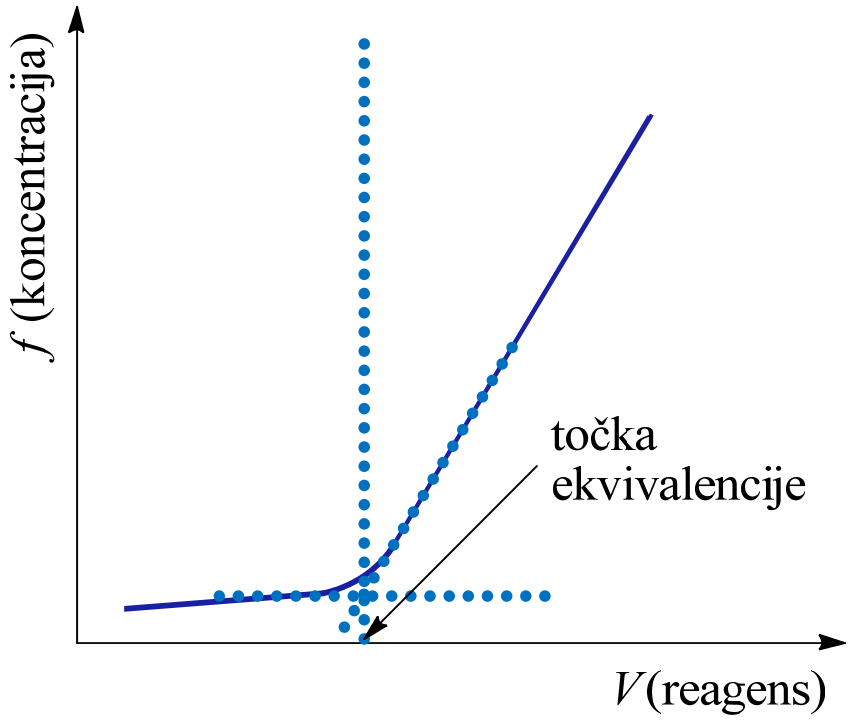
- **sekundarna standardna otopina** – titrant koji se standardizira prema sekundarnom standardu ili prema drugoj standardnoj otopini

  - primjer: otopina NaOH – koncentracija se određuje titracijom s otopinom sekundarnog standarda HCl

TITRACIJSKE KRIVULJE

- titracijska krivulja prikazuje neku koncentracijsku varijablu kao funkciju volumena reagensa
- dvije vrste titracijskih krivulja:
  - **sigmoidna krivulja**
  - **krivulja s linearnim odsječcima**





- **sigmoidna krivulja** – opažanja ograničena na malo područje oko točke ekvivalencije (±0,1 do ±0,5 mL)
  - sigmoidna krivulja je lako i brzo izvediva
- **krivulja s linearnim odsječcima** – mjerenja se izvode s obje strane, ali prilično daleko od točke ekvivalencije
  - prednost u reakcijama koje su potpune samo u prisutnosti znatnog suviška reagensa ili analita
- vrijednost na ordinati u oba slučaja predstavlja neki signal na instrumentu proporcionalan koncentraciji analita ili reagensa

PROMJENA KONCENTRACIJE TIJEKOM TITRACIJE

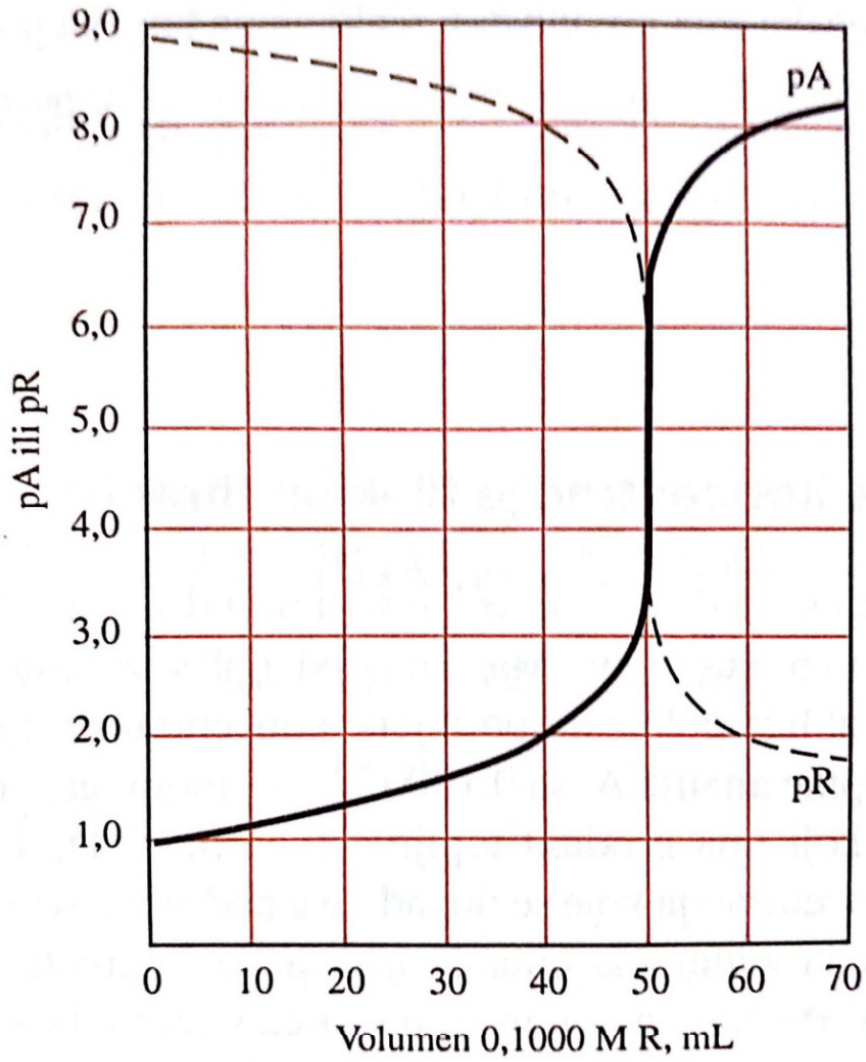
- najvažnija značajka točke ekvivalencije je ta što se u njoj događa velika promjena **relativnih koncentracija** analita i reagensa

Promjene koncentracije tijekom titracije 50,00 cm^3 otopine analita A otopinom reagensa R ($c_A = c_R = 0{,}1000$ mol dm^{-3})

V_R / cm^3	[A] / mol dm^{-3}	V_R koji smanji [A] deset puta / cm^3	pA	pR
0,00	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	–	1,00	–
40,90	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	40,9	2,00	8,00
49,00	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	8,1	3,00	7,00
49,90	$1{,}0 \cdot 10^{-4}$	0,9	4,00	6,00
50,00	$1{,}0 \cdot 10^{-5}$	0,1	5,00	5,00
50,10	$1{,}0 \cdot 10^{-6}$	0,1	6,00	4,00
51,00	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	0,9	7,00	3,00
61,10	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	10,1	8,00	2,00

- promjena relativnih koncentracija prikazuje se kao ovisnost p-funkcije analita ili reagensa o volumenu reagensa

- titracijske krivulje:
  - određuju svojstva koja mora imati neki indikator
  - omogućuju procjenu pogreške titracijskih metoda



Krivulja za taložnu titraciju 50,00 cm^3 otopine A (c_A = 0,1000 mol dm^{-3}) otopinom R iste koncentracije

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA TALOŽNE TITRACIJE S $AgNO_3$

- za taložnu titraciju sa srebrovim nitratom (argentometrijsku titraciju) koncentracija se računa u tri različita područja:

1) prije ekvivalencije
   - koncentracija analita se dobiva iz početne koncentracije i volumetrijskih podataka
   - $[Ag^+]$ se izračuna uvrštavanjem koncentracije analita u izraz za produkt topljivosti
2) u točki ekvivalencije
   - analit i Ag^+ ion postoje u stehiometrijskom omjeru
   - $[Ag^+]$ se izračuna izravno iz konstante produkta topljivosti
3) nakon ekvivalencije
   - analitička koncentracija suviška Ag^+ iona jednaka je njegovoj ravnotežnoj koncentraciji

Primjer: titracija 50,00 cm^3 NaBr (c(NaBr) = 0,0100 mol dm^{-3}) s 0,0100 mol dm^{-3} $AgNO_3$ (K_{sp}(AgBr) = 5,2·10^{-13} mol^2 dm^{-6})

- početna točka
  - na samom početku, otopina sadrži 0,000 mol dm^{-3} Ag^+, pa se pAg ne može izračunati
- nakon dodatka 5,00 cm^3 reagensa
  - koncentracija NaBr sada je smanjena zbog stvaranja taloga i razrjeđenja
  - stoga je analitička koncentracija NaBr jednaka:

$$c_{\mathrm{NaBr}} = \frac{\text{množina NaBr nakon dodatka } AgNO_3}{\text{ukupni volumen otopine}}$$

$$c_{\mathrm{NaBr}} = \frac{\text{izvorna množina NaBr} - \text{množina dodanog } \mathrm{AgNO_3}}{\text{ukupni volumen otopine}}$$

$$= \frac{50{,}00\,\mathrm{cm^3} \cdot 0{,}00500\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} - 5{,}00\,\mathrm{cm^3} \cdot 0{,}01000\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}{50{,}00\,\mathrm{cm^3} + 5{,}00\,\mathrm{cm^3}}$$

$$= \frac{0{,}2500\,\mathrm{mmol} - 0{,}0500\,\mathrm{mmol}}{55{,}00\,\mathrm{cm^3}} = 3{,}64 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- množina dodanog $AgNO_3$ jednaka je množini izreagiranog Br^-
- u nazivniku je uzeto u obzir razrjeđenje zbog dodatka reagensa
- i neizreagirani NaBr i slabo topljivi AgBr pridonose $[Br^-]$
- stoga je ravnotežna koncentracija veća od analitičke koncentracije NaBr za količinu koja je jednaka molarnoj topljivosti taloga $[Ag^+]$:

$$[\mathrm{Br^-}] = 3{,}64 \cdot 10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} + [\mathrm{Ag^+}]$$

- doprinos AgBr ravnotežnoj koncentraciji Br^- jednak je $[Ag^+]$ jer iz tog izvora za svaki bromidni nastane jedan srebrov ion
- ako je $[Ag^+] << c_{NaBr}$, taj se član može zanemariti:

$$[Br^-] \approx c_{NaBr} = 3{,}64 \cdot 10^{-3}\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3}$$

- koncentracija srebrova iona dobije se iz jednadžbe:

$$[Ag^+] = \frac{K_{sp}}{[Br^-]}$$

- logaritmiranjem i promjenom predznaka dobiva se izraz za pAg:

$$-\log[Ag^+] = -\log K_{sp} - (-\log[Br^-])$$

$$pAg = pK_{sp} - pBr$$

$$\mathrm{pAg} = -\log\left(\frac{5{,}2\cdot10^{-13}\,\mathrm{mol^2\,dm^{-6}}}{\mathrm{mol^2\,dm^{-6}}}\right) - \left(-\log\left(\frac{3{,}64\cdot10^{-3}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right)\right) = 9{,}84$$

- ovaj odnos vrijedi za svaku otopinu koja sadrži srebrove i bromidne ione u dodiru s čvrstim srebrovim bromidom
- druge točke u području prije ekvivalencije mogu se izvesti na isti način

- točka ekvivalencije

- u točki ekvivalencije nema suviška NaBr niti $AgNO_3$ tako da koncentracije srebrova i bromidnog iona moraju biti jednake:

$$[\mathrm{Ag^+}] = [\mathrm{Br^-}] = \sqrt{K_{\mathrm{sp}}} = \sqrt{5{,}2\cdot10^{-13}\,\mathrm{mol^2\,dm^{-6}}} = 7{,}21\cdot10^{-7}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

$$\mathrm{pAg} = \mathrm{pBr} = -\log\left(\frac{7{,}21\cdot10^{-7}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 6{,}14$$

- nakon dodatka 25,10 cm^3 reagensa

  - sada će otopina sadržavati suvišak $AgNO_3$ pa možemo napisati:

$$c_{AgNO_3} = \frac{\text{ukupna množina } AgNO_3 - \text{pocetna množina NaBr}}{\text{ukupni volumen otopine}}$$

$$= \frac{25{,}10\,\text{cm}^3 \cdot 0{,}01000\,\text{mol dm}^{-3} - 50{,}00\,\text{cm}^3 \cdot 0{,}005000\,\text{mol dm}^{-3}}{50{,}00\,\text{cm}^3 + 25{,}10\,\text{cm}^3}$$

$$= 1{,}33 \cdot 10^{-5}\,\text{mol dm}^{-3}$$

- ravnotežna koncentracija srebrova iona je prema tome:

$$[Ag^+] = 1{,}33 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}} + [Br^-] \approx 1{,}33 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

- u toj je jednadžbi $[Br^-]$ koncentracija Ag^+ iona nastalih iz slabo topljivog taloga AgBr, a ona se najčešće može zanemariti
- iz dobivene koncentracije može se izračunati vrijednost pAg:

$$\mathrm{pAg} = -\log\left(\frac{1{,}33 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{mol\,dm^{-3}}}{\mathrm{mol\,dm^{-3}}}\right) = 4{,}88$$

- dodatne točke koje određuju titracijsku krivulju iza točke ekvivalencije mogu se dobiti na istovjetan način

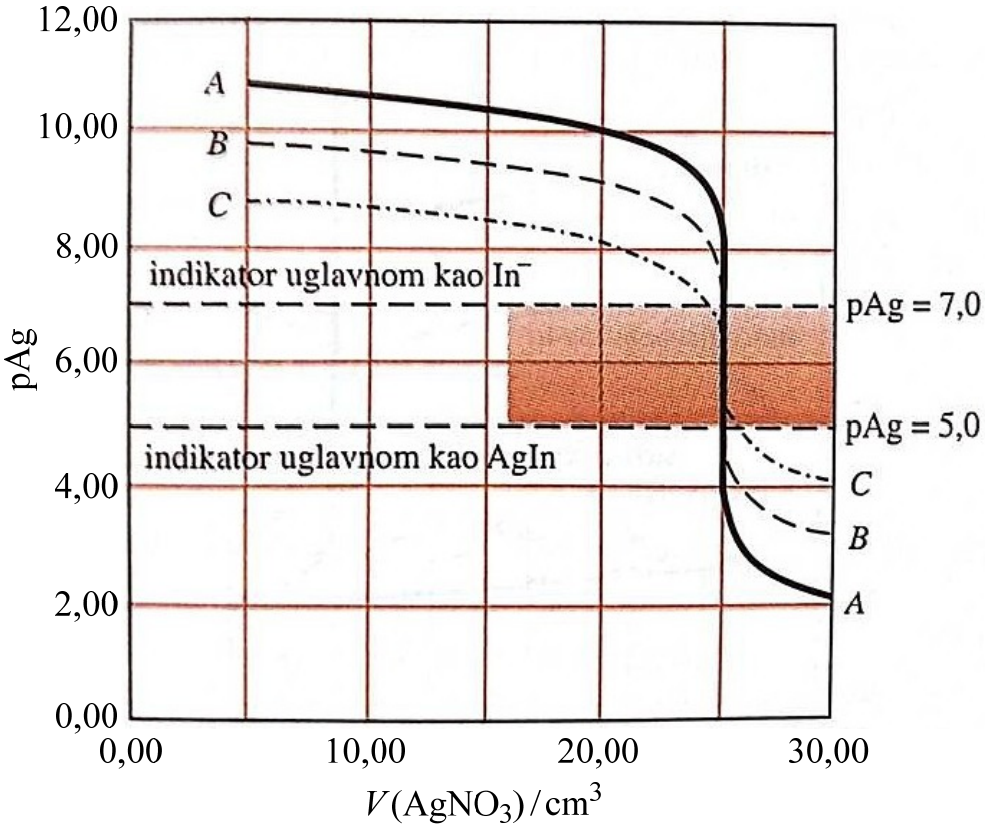
ZNAČAJNE ZNAMENKE PRI IZVOĐENJU TITRACIJSKIH KRIVULJA

- točnost koncentracija u blizini točke ekvivalencije uglavnom je mala jer se osniva na razlikama između velikih brojeva
- pAg je mantisa logaritma (broj desno od decimalnog zareza) te se zaokružuje tako da sadrži samo značajne znamenke
- općenito se pri izvođenju podataka za titracijske krivulje p-funkcije zaokružuju na 2 znamenke desno od decimalnog zareza
- ograničena točnost dobivenih podataka ne utječe bitno na velike promjene p-funkcije, tipične za većinu točaka ekvivalencije

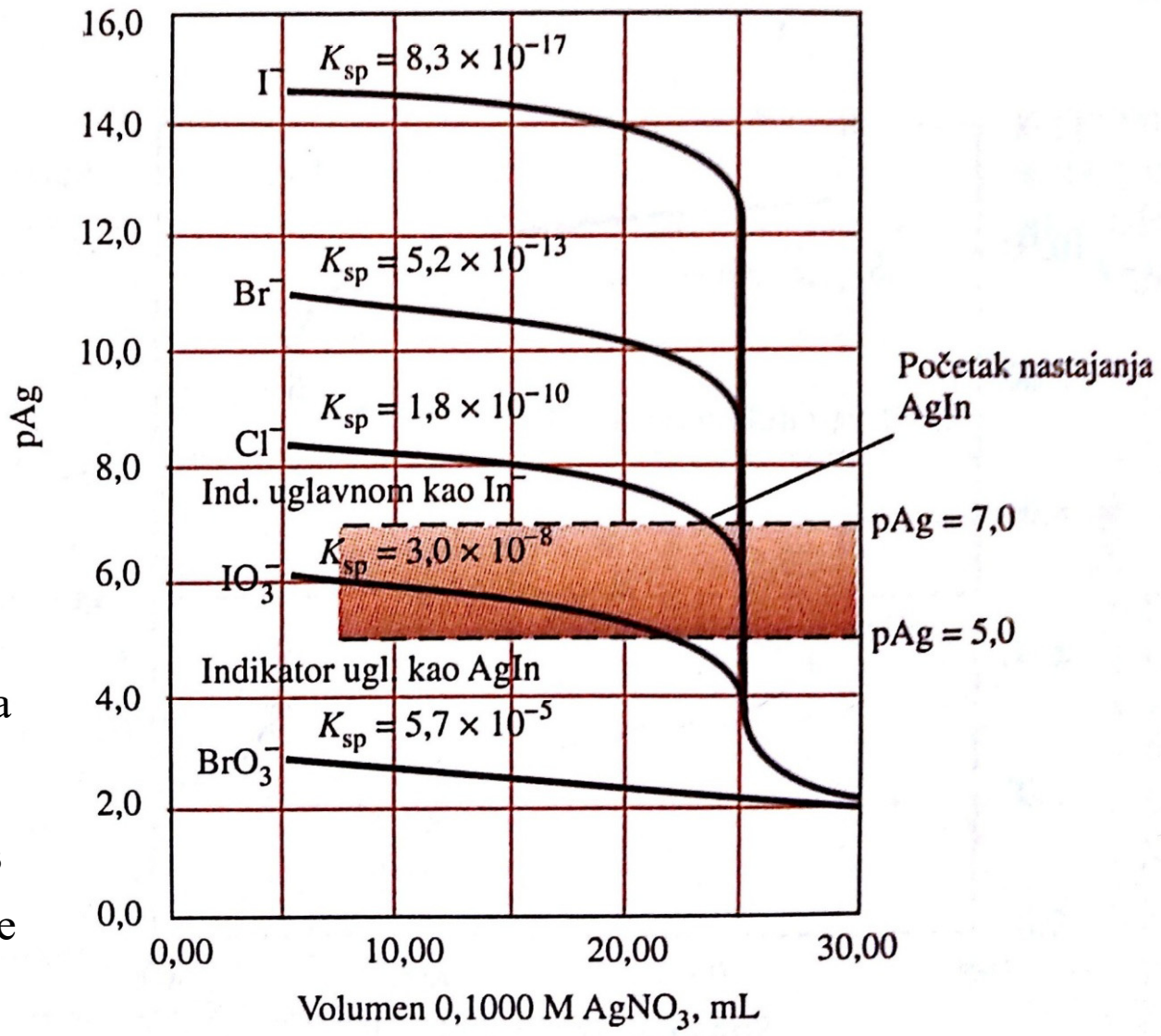
ČIMBENICI KOJI UTJEČU NA OŠTRINU ZAVRŠNE TOČKE

- završna točka titracije može se lako uočiti ako se p-funkcija mijenja za 2 jedinice u rasponu ±0,1 cm^3 od točke ekvivalencije
  - završna točka postaje oštrija **povećanjem koncentracije otopina**

Utjecaj koncentracije titranta na oblik krivulje titracije NaBr (V=50,00 cm^3) otopinom $AgNO_3$ sljedećih koncentracija:
A) c(NaBr)=0,0500 mol dm^{-3};
c($AgNO_3$)=0,1000 mol dm^{-3}
B) c(NaBr)=0,0050 mol dm^{-3};
c($AgNO_3$)=0,01000 mol dm^{-3}
C) c(NaBr)=0,000500 mol dm^{-3};
c($AgNO_3$)=0,001000 mol dm^{-3}



- završna točka je to izrazitija što je **analitička reakcija potpunija**



Utjecaj potpunosti reakcije na oblik titracijske krivulje. Svaka krivulja predstavlja titraciju 50,00 cm^3 otopine aniona koncentracije 0,0500 mol dm^{-3} otopinom $AgNO_3$ koncentracije 0,1000 mol dm^{-3}.

KEMIJSKI INDIKATORI ZA TALOŽNE TITRACIJE

- kemijski indikatori u završnoj točki uglavnom kompeticijski reagiraju s jednim od reaktanata u titraciji
- npr. prilikom titracije analita X titrantom T odvijaju se sljedeće kemijske reakcije:

$$X + T \rightleftharpoons XT(s)$$

$$In + T \rightleftharpoons InT$$

- da bi se vidjela promjena boje indikatora, omjer [InT]/[In] se mora promijeniti za faktor 10–100
- takva promjena odgovara promjeni u vrijednosti pR od 1 ili 2

VOLHARDOVA METODA ODREĐIVANJA ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE

- u otopinu analita X doda se u suvišku standardna otopina $AgNO_3$ poznate koncentracije, pri čemu nastaje talog AgX:

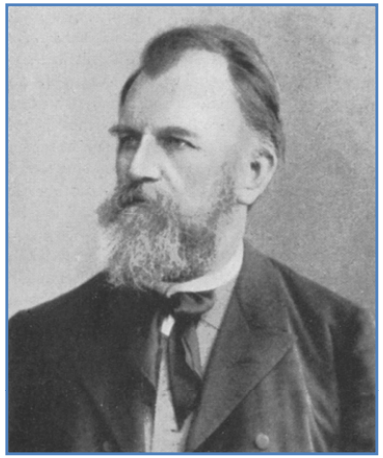
$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX(s)$$

- otopina se upari, doda indikator $FeNH_4(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ i suvišak srebra **retitrira** standardnom otopinom amonijevog tiocijanata:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

  - s prvim suviškom tiocijanatnog iona otopina se oboji crveno od nastalog kompleksa željeza(III):

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \mathbf{Fe(SCN)^{2+}}$$



Jacob Volhard [Folhard, Folhardova metoda]
(1834-1910)
njemački kemičar

- najvažnija primjena Volhardove metode je posredno određivanje halogenidnih iona



Određivanje klorida Volhardovom metodom

- kako bi se spriječilo taloženje željeza(III) u obliku $Fe(OH)_3$, titracija se mora izvoditi u kiseloj otopini
- kiseli medij uklanja i mogućnost nastanka teško topljivih taloga srebrovog karbonata, oksalata i arsenata
- srebrov klorid je topljiviji od srebrovog tiocijanata
- stoga se pri kraju retitracije odvija sljedeća reakcija:

$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

- ova reakcija uzrokuje prevelik utrošak AgSCN i negativnu pogrešku pri određivanju klorida
- pogreška se može ukloniti filtriranjem AgCl prije retiracije

FAJANSOVA METODA ODREĐIVANJA ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE

- određivanje završne točke koriste se adsorpcijski indikatori
- **adsorpcijski indikatori** su organski spojevi skloni adsorpciji na površinu taloga nastalog za vrijeme taložne titracije
- posljedice adsorpcije:
  - promjena boje otopine
  - prelazak boje iz otopine na čvrstu tvar ili obrnuto
- tipičan adsorpcijski indikator je **fluorescein**, a koristi se pri titraciji klorida s $AgNO_3$

- u vodenoj otopini fluorescein djelomično disocira na hidronijev i žutoželeni fluoresceinatni ion:

$$HFl \rightleftharpoons H^+ + Fl^-$$

- na početku titracije kloridnog iona sa srebrovim nitratom, nastaje bijeli koloidni talog srebrova klorida:

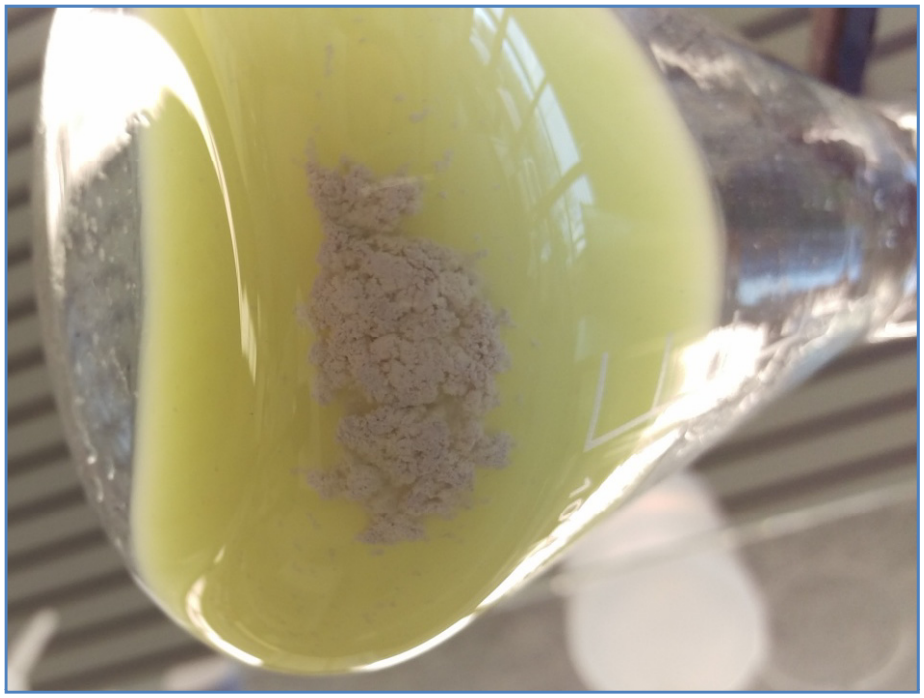
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$$

- koloidne čestice AgCl su negativno nabijene zbog adsorpcije suviška kloridnog iona

- nakon točke ekvivalencije čestice AgCl snažno adsorbiraju Ag^+ ione i dobivaju pozitivni naboj

- fluoresceinatni ioni pritom budu privučeni u sloj suprotno nabijenih iona koji okružuje svaku koloidnu česticu AgCl
- rezultat je pojava ružičaste boje srebrova fluoresceinata (AgFl) u površinskom sloju otopine koja okružuje čvrstu tvar:

$$Ag^{+} + Fl^{-} \rightleftharpoons AgFl$$



Adsorpcija srebrova fluoresceinata na talog AgCl u završnoj točki titracije prilikom određivanja klorida Fajansovom metodom

MOHROVA METODA ODREĐIVANJA ZAVRŠNE TOČKE TITRACIJE

- kao indikator se koristi otopina kalijeva kromata
- otopina analita X titrira se standardnom otopinom $AgNO_3$, pri čemu nastaje talog AgX:

$$Ag^+ + X^- \rightleftharpoons AgX(s)$$

- nakon točke ekvivalencije, prvi suvišak srebrova iona reagira s kromatom:

$$2\,Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightleftharpoons Ag_2CrO_4(s)$$

svijetlo crveni talog



Karl Friedrich Mohr (1806-1879)
njemački farmaceut

- pojava svijetlo crvene boje označava završnu točku titracije



Određivanje klorida Mohrovom metodom

TITRACIJSKE KRIVULJE ZA SMJESE

Primjer: titracija 50,00 cm^3 smjese I^- (c_I = 0,0500 mol dm^{-3}) i Cl^- iona (c_{Cl} = 0,0800 mol dm^{-3}) s 0,1000 mol dm^{-3} $AgNO_3$ (K_{sp}(AgI) = 8,3·10^{-17} mol^2 dm^{-6}; K_{sp}(AgCl) = 1,82·10^{-10} mol^2 dm^{-6})

- početni dio
  - krivulja titracije u početnom dijelu jednaka je krivulji za jodidni ion jer je AgI puno manje topljiv od AgCl (K_{sp}(AgI) << K_{sp}(AgCl))
  - potrebno je odrediti koliko se jodida istaloži prije nastanka znatnije količine AgCl
  - kad se pojavi najmanja moguća količina AgCl, zadovoljeni su izrazi za oba produkta topljivosti, pa se može napisati:

$$\frac{[Ag^+][I^-]}{[Ag^+][Cl^-]} = \frac{8{,}3\cdot10^{-17}}{1{,}82\cdot10^{-10}} = 4{,}56\cdot10^{-7}$$

- odnosno:

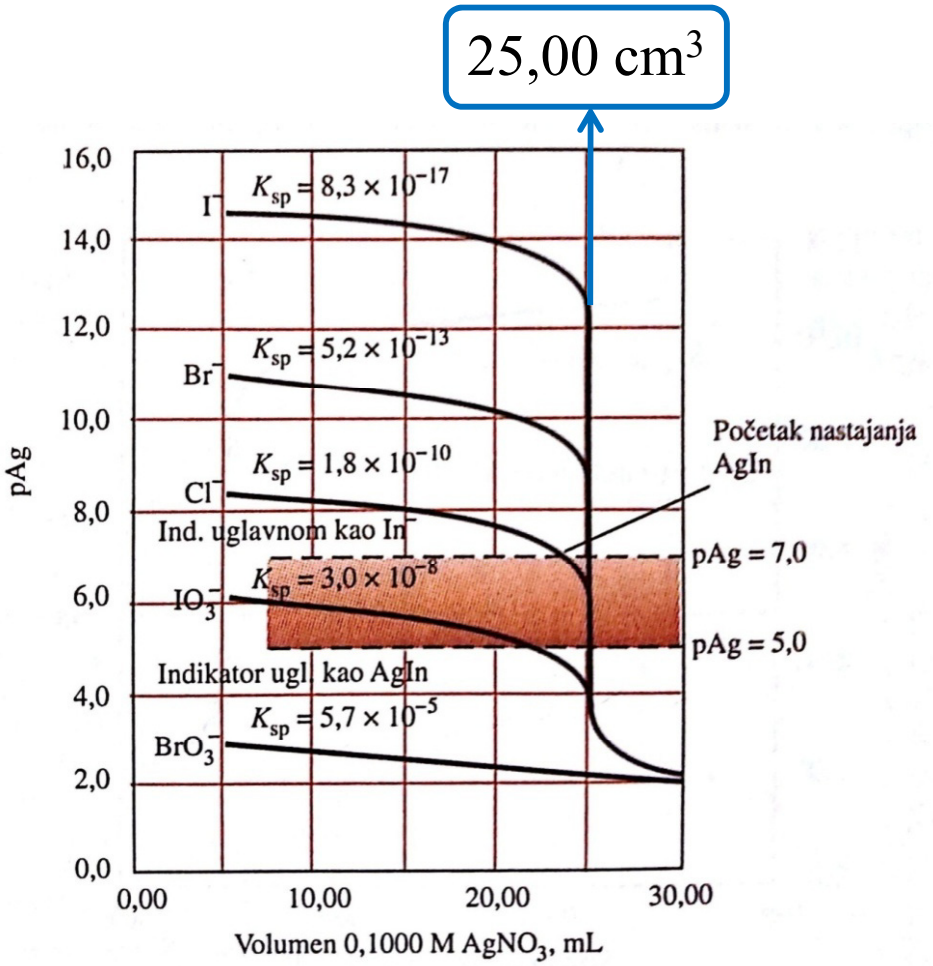
$$[I^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7}[Cl^-]$$

- iz ovog odnosa vidljivo je da se [I⁻] smanji na vrlo mali dio koncentracije Cl⁻ prije nego počne taloženje AgCl

- stoga će se taloženje AgCl dogoditi tek nakon dodatka **25,00 cm³** titranta

- u toj točki je koncentracija Cl⁻ iona zbog razrjeđenja približno jednaka:

$$[Cl^-] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0800}{50{,}00 + 25{,}00} = 0{,}0533 \frac{mol}{dm^3}$$



- uvrštavanjem u prethodnu jednadžbu dobiva se koncentracija neistaloženog jodida:

$$[\mathrm{I}^-] = 4{,}56 \cdot 10^{-7} \cdot 0{,}0533\,\mathrm{mol\,dm^{-3}} = 2{,}43 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mol\,dm^{-3}}$$

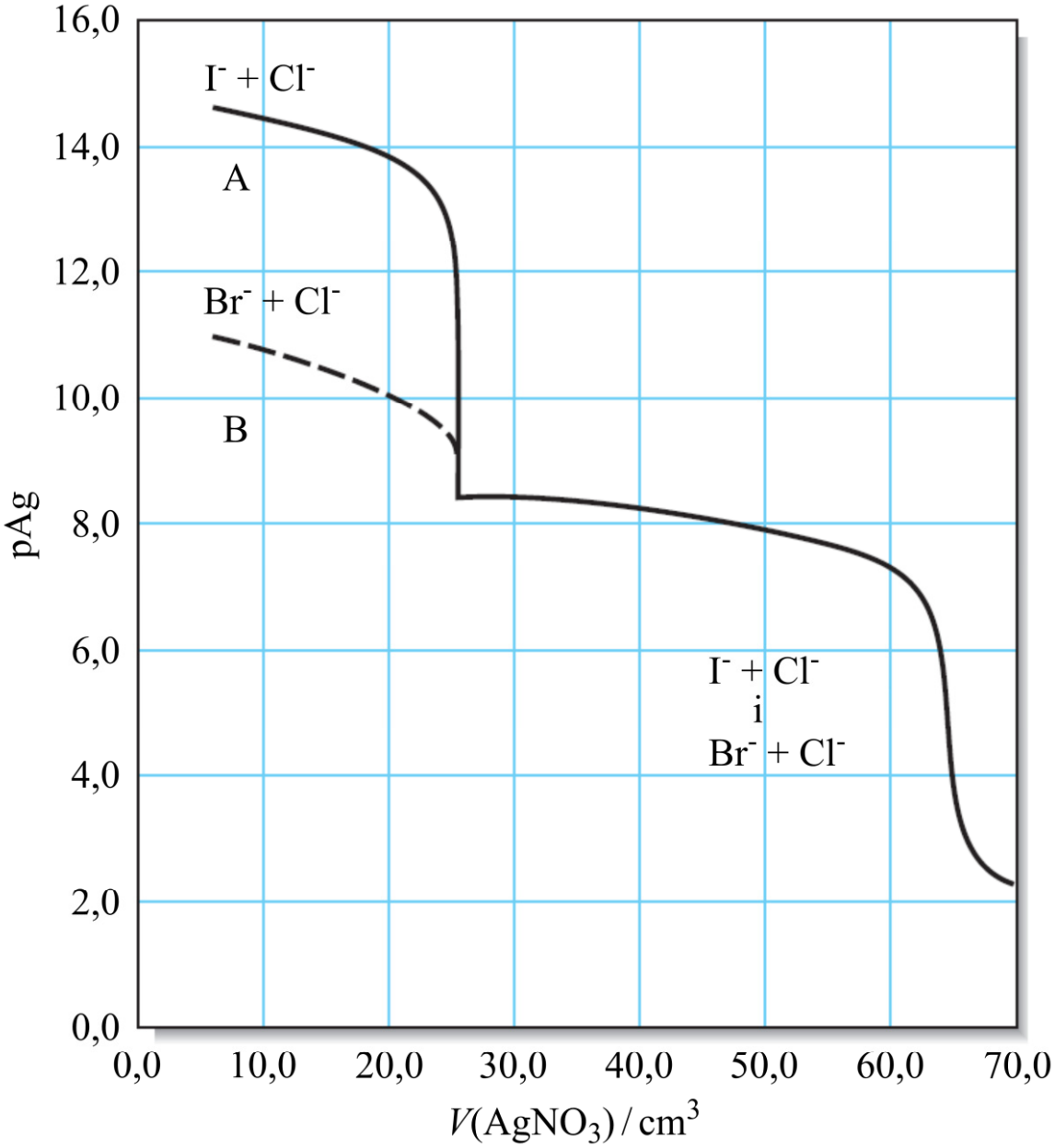
- postotak neistaloženog I^- se može dobiti iz sljedećih izraza:

$$n_{\mathrm{I}}(\text{neizreagiran}) = 75{,}00\,\mathrm{cm^3} \cdot 2{,}43 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{mmol\,cm^{-3}} = 1{,}82 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mmol}$$

$$n_{\mathrm{I}}(\text{izvorni}) = 50{,}00\,\mathrm{cm^3} \cdot 0{,}0500\,\mathrm{mmol\,cm^{-3}} = 2{,}50\,\mathrm{mmol}$$

$$x_{\mathrm{I}}(\text{neistaložen}) = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{mmol}}{2{,}50\,\mathrm{mmol}} = 7{,}3 \cdot 10^{-5}\,\%$$

- prema dobivenom rezultatu, AgCl se neće taložiti dok se množina I^- ne smanji na $7{,}3 \cdot 10^{-5}$ % od početne



Krivulja za titraciju 50,00 cm^3 otopine Cl^- koncentracije 0,0800 mol dm^{-3} koja sadrži i 0,0500 mol dm^{-3} I^- ili Br^- otopinom $AgNO_3$ koncentracije 0,1000 mol dm^{-3}

- taloženje srebrova klorida

  - kad se počne taložiti AgCl, brzo smanjenje pAg se naglo prekida na razini koja se može izračunati iz K_{sp}(AgCl) i [Cl^-]:

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}\ \text{mol}^2\ \text{dm}^{-6}}{0{,}0533\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3}} = 3{,}41 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pAg} = -\log\left(\frac{3{,}41 \cdot 10^{-9}\ \text{mol}\,\text{dm}^{-3}}{\text{mol}\,\text{dm}^{-3}}\right) = 8{,}47$$

  - daljnjim dodavanjem $AgNO_3$ smanjuje se koncentracija kloridnog iona te krivulja izgleda kao da je prisutan samo klorid

- npr. nakon dodatka 30,00 cm^3 titranta koncentracija klorida iznosi:

$$c_{Cl} = [Cl^-] = \frac{50{,}00 \cdot 0{,}0800 + 50{,}00 \cdot 0{,}0500 - 30{,}00 \cdot 0{,}100}{50{,}00 + 30{,}00}$$

$$[Cl^-] = 0{,}0438\,\text{mol}\,\text{dm}^{-3}$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}82 \cdot 10^{-10}\,\text{mol}^2\,\text{dm}^{-6}}{0{,}0438\,\text{mol}\,\text{dm}^{-3}} = 4{,}16 \cdot 10^{-9}\,\text{mol}\,\text{dm}^{-3}$$

$$\text{pAg} = 8{,}38$$

- ostatak krivulje može se izvesti na isti način kao krivulja za sam klorid